

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-127586  
(P2002-127586A)

(43) 公開日 平成14年5月8日 (2002.5.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
			E 2 H 0 8 6
B 4 1 J 2/01		C 0 9 D 11/00	4 J 0 3 9
C 0 9 D 11/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 21 頁)			

(21) 出願番号	特願2000-320783 (P2000-320783)	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成12年10月20日 (2000. 10. 20)	(72) 発明者	大沼 憲司 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
		F タ-ム (参考)	2C056 EA04 FC01 FC06 2H086 BA15 BA19 BA32 BA35 BA36 BA41 BA53 BA56 BA59 4J039 AB01 AB02 AD06 AD08 AD10 AD12 AD14 AD15 AD23 BE01 BE07 BE22 CA06 EA36 EA47 GA24

(54) 【発明の名称】 インクジェット画像記録方法

(57) 【要約】

【課題】 インク記録材料の画像形成層が水性インク吸収速度に優れ、ひび割れや傷がつきにくく、かつ形成された画像が湿気で滲みにくく、特に重ね合わせてもインクが転写しにくいインクジェット画像記録方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に、空隙を有する画像形成層を設けたインク記録材料に、油溶性染料を含有するポリマー微粒子が分散した水性インク組成物を用いて画像記録することを特徴とするインクジェット画像記録方法。

(2)

特開2002-127586

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、空隙を有する画像形成層を設けたインク記録材料に、油性染料を含有するポリマー微粒子が分散した水性インク組成物を用いて画像記録することを特徴とするインクジェット画像記録方法。

【請求項2】 画像形成層の吸水容量が、乾燥状態の空隙容量よりも大きいことを特徴とする請求項1に記載のインクジェット画像記録方法。

【請求項3】 画像形成層の吸水状態の空隙容量が、乾燥状態の空隙容量よりも大きいことを特徴とする請求項1または2に記載のインクジェット画像記録方法。

【請求項4】 空隙が、少なくとも膨潤性高分子と非膨潤性高分子微粒子を用いて形成されたものであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のインクジェット画像記録方法。

【請求項5】 膨潤性高分子が架橋構造を有することを特徴とする請求項4に記載のインクジェット画像記録方法。

【請求項6】 空隙が、少なくとも水溶性高分子と架橋剤と非膨潤性高分子微粒子を用いて形成されたものであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のインクジェット画像記録方法。

【請求項7】 画像形成層の、相対湿度20%における膜厚(D<sub>20</sub>)と相対湿度80%における膜厚(D<sub>80</sub>)との、膜厚の変化率=(D<sub>80</sub>-D<sub>20</sub>)/D<sub>20</sub>×100(%)が、3%以上20%以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のインクジェット画像記録方法。

【請求項8】 油性染料を含有するポリマー微粒子が、活性メチレン基を有するモノマーを5～40質量%含有するモノマー組成を、反応性乳化剤の存在下で重合させたものであることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載のインクジェット画像記録方法。

【請求項9】 油性染料を含有するポリマー微粒子が、油性染料の存在下水性媒中で重合されたものであることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のインクジェット画像記録方法。

【請求項10】 支持体が透明支持体であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載のインクジェット画像記録方法。

【請求項11】 前記画像記録方法が医療診断用インクジェット画像記録方法であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載のインクジェット画像記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はインクジェット画像記録方法に関し、詳しくは、インク記録材料の画像形成層に、水性インク組成物を用いて画像記録する方法であり特に重ね合わせてもインクが転写しにくいインク

2

ット画像記録方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 インクジェット画像記録方法には各種の方法が開発されているが、大きく分けて水溶性色素を含む水性インクを用いる方法、油性色素を含むインクを用いる方法、そして色素を含有した低融点固形ワックスを含むワックスインクを熱溶解させて用いる方法がある。これらはいずれもインク記録媒体にインクを液状の微粒滴として吐出(インクジェット)させて画像を形成記録する方法である。

【0003】 これらのインクジェット画像記録方法では、精密な画像を得る上でインクが早く吸収されることが、インクの滲みがないことが望まれ、従来から様々な提案がなされている。例えば、インク記録材料の支持体上に画像形成層を設けることが検討され、特開昭55-146786号には画像形成層に吸収性ポリマーを使用することが、特開昭56-80489号には溶解性又は膨潤性物質を使用すること、また、多数のポリマー(ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリエチレンオキサイド(PEO)、カルボキシメチルセルロース(CMC)等)を使用することが提案されている。しかしながら、いずれもポリマーの親水性基あるいは解離性基による水性インクの浸透効果を利用したものであり、インク受容層のインクの吸収速度が劣り、また、高湿度下ではインク受容層の堅牢さが劣化する等の欠点を有していた。

【0004】 また、画像形成層を多孔質膜にすることにより毛細管現象でインクを吸収させる方法が特公昭63-22997号、同63-56876号、特公平3-48867号、特開昭57-14091号、同60-61286号、同62-227684号及び特開平7-276789号に提案されている。いずれも空隙を形成するために硬い無機微粒子を多量に用い樹脂をバインダーとして画像形成層を形成している。これらの画像形成層はインク吸収性については好ましいものの、脆いのでひび割れや傷がつきやすく、脆さ、ひび割れや傷つきがない、過酷な使用条件にも耐えうる画像形成層を持つ記録媒体が求められている。

【0005】 一方、インクジェット画像記録方法に適用するインクとしては、上述の記録媒体、画像記録方法に適合して用いられ、水性インク、顔料インク、色素含有低融点固形ワックスインク、油性染料インクなど様々なものが知られている。水溶性色素を含む水性インクは、ノズルの目詰まりを起こしにくいという長所を有しているが形成した画像が滲みやすく耐水性が劣る。顔料を含むインクは、滲みにくく耐水性は好ましいが画質の鮮やかさが劣りノズルの目詰まりも起こしやすい。色素を含有した低融点固形ワックスを含むワックスインクは、被記録部材に付着させた後熱溶解させて画像を完成させるという煩雑さが伴う。油性染料を含むインクに

(3)

特開2002-127586

3

は、有機溶剤等の油性媒を用いる油性インクと水性媒を用いる水性インクとがあるが、前者の油性インクは環境面から用途に制限があるため、後者の水性インクで染みの少ない耐水性に優れた水性インクの開発が待望されている。特に油溶性染料をポリマー微粒子中に含浸させた水性インクは、染みにくく耐水性が優れることに加えノズル目詰まりを起こしにくいことが期待される。このような水性インクとしては、例えば特開昭54-58504号に、ビニルモノマーを乳化重合したラテックスに有機溶媒に溶解した油溶性染料を加え、攪拌後、有機溶剤を蒸発させて油溶性染料を含浸させたポリマー微粒子を用いたインクが開示されている。また、特開昭55-139471号、同62-172076号、同62-184072号等に、ビニルモノマーを低分子界面活性剤で乳化重合したラテックス（ポリマー微粒子）に、油溶性染料を加え、加熱攪拌したポリマー微粒子を用いたインクが開示されている。

【0006】しかしながら、これら油性インクをポリマー微粒子に含浸させたインクは、染みにくく耐水性が優れることに加えノズル目詰まりを起こしにくいものの、被記録部材に付着させて記録したのち部材を重ね合わせて保存すると、付着した画像の一部が重ねあわせた相手に転写することがあり、より転写されにくいインクおよび転写されにくいインク記録媒体が求められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、インク記録材料の画像形成層が水性インク吸収速度に優れ、ひび割れや傷がつきにくく、かつ形成された画像が湿気で染みにくく、特に重ね合わせてもインクが転写しにくいインクジェット画像記録方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記構成により達成される。

【0009】1. 支持体上に、空隙を有する画像形成層を設けたインク記録材料に、油溶性染料を含有するポリマー微粒子が分散した水性インク組成物を用いて画像記録することを特徴とするインクジェット画像記録方法。

【0010】2. 画像形成層の吸水容量が、乾燥状態の空隙容量よりも大きいことを特徴とする1に記載のインクジェット画像記録方法。

【0011】3. 画像形成層の吸水状態の空隙容量が、乾燥状態の空隙容量よりも大きいことを特徴とする1または2に記載のインクジェット画像記録方法。

【0012】4. 空隙が、少なくとも膨潤性高分子と非膨潤性高分子微粒子を用いて形成されたものであることを特徴とする1～3のいずれか1項に記載のインクジェット画像記録方法。

【0013】5. 膨潤性高分子が架橋構造を有することを特徴とする4に記載のインクジェット画像記録方法。

4

【0014】6. 空隙が、少なくとも水溶性高分子と架橋剤と非膨潤性高分子微粒子を用いて形成されたものであることを特徴とする1～3のいずれか1項に記載のインクジェット画像記録方法。

【0015】7. 画像形成層の、相対湿度20%における膜厚（ $D_{20}$ ）と相対湿度80%における膜厚（ $D_{80}$ ）との、膜厚の変化率＝ $((D_{80} - D_{20}) / D_{20}) \times 100$  (%) が、3%以上20%以下であることを特徴とする1～6のいずれか1項に記載のインクジェット画像記録方法。

【0016】8. 油溶性染料を含有するポリマー微粒子が、活性メチレン基を有するモノマーを5～40質量%含有するモノマー組成を、反応性乳化剤の存在下で重合させたものであることを特徴とする1～7のいずれか1項に記載のインクジェット画像記録方法。

【0017】9. 油溶性染料を含有するポリマー微粒子が、油溶性染料の存在下水性媒中で重合されたものであることを特徴とする1～8のいずれか1項に記載のインクジェット画像記録方法。

【0018】10. 支持体が透明支持体であることを特徴とする1～9のいずれか1項に記載のインクジェット画像記録方法。

【0019】11. 前記画像記録方法が医療診断用インクジェット画像記録方法であることを特徴とする1～10のいずれか1項に記載のインクジェット画像記録方法。

【0020】以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明のインク記録材料について述べる。

【0021】本発明のインク記録材料の画像形成層の空隙容量は、以下のように求めることができる。

【0022】空隙容量＝（単位面積あたりの見かけの体積）－（単位面積あたりの実体積）

ここで、

単位面積あたりの実体積＝（単位面積あたりの画像形成層の質量）／（画像形成層を構成する材料の比重の平均値）

本発明のインク記録材料の画像形成層の吸水容量は、23℃20RH%の状態での2日間放置した（乾燥状態）質量を測定した試料を、23℃のイオン交換水に10秒間浸した（吸水状態）のち、濾紙で表面を軽く抑えて表面の水分を拭き取り質量を測定し、増加した質量を単位面積で割って単位面積あたりの吸水質量を求め、水の比重で除して吸水容量とする。支持体が紙など吸水性材料の場合は、支持体が直接露出している断面を疎水性樹脂で封止して測定を行う。

【0023】本発明のインク記録材料の画像形成層の乾燥状態（23℃20RH%の状態での2日間放置した時）の空隙容量よりも、吸水状態（23℃のイオン交換水に10秒間浸した時）の空隙容量が大きいとは、空隙を有する画像形成層を構成する材料の立体的構造が乾燥状態

10

20

30

40

50

(4)

特開2002-127586

5

と吸水状態とで異なることを指し、さらに詳しくは、吸水状態では水を吸収する材料が膨潤し、結果として、水を吸収しない材料どうしの間隔が大きくなる（乾燥状態と吸水状態と異なる）ことである。このような変化は、吸水状態のまま凍結して電子顕微鏡観察するクライオセムなどの装置を使用することによって知ることができる。

【0024】本発明のインク記録材料の画像形成層の相対湿度20%における膜厚と、相対湿度80%における膜厚との膜厚の変化率は、以下のようにして測定でき

【0025】相対湿度20%における膜厚（ $D_{20}$ ）とは、23℃20%RHで2日以上調湿した支持体と支持体上に画像形成層を設けた試料の膜厚（単位は $\mu\text{m}$ ）である。

【0026】相対湿度80%における膜厚（ $D_{80}$ ）とは、23℃80%RHで2日以上調湿した支持体と支持体上に画像形成層を設けた試料の膜厚（単位は $\mu\text{m}$ ）である。

【0027】膜厚の変化率は、次式で算出される。  
膜厚の変化率 =  $((D_{80} - D_{20}) / D_{20}) \times 100$  (%)

本発明のインク記録材料の画像形成層の空隙の形成に好ましく用いられる非膨潤性高分子微粒子は、粒径が0.05～数 $\mu\text{m}$ であり水で膨潤しなければ特に限定されないが、疎水性ポリマー微粒子であり、好ましくは、疎水性ポリマー（以下、樹脂ともいう）の水分散物を挙げることができる。樹脂の水分散物としては、アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、ゴム類、ポリ酢酸ビニル類、ポリビニルアルコール変性物、セルロースエステル類、ポリウレタン類、ポリ塩化ビニル類、ポリ塩化ビニリデン類等の水分散物を挙げることができる。

【0028】これらの樹脂のうち、活性メチレン基を有する樹脂やカチオン性基を有する樹脂を好ましく用いることができる。

【0029】活性メチレン基を有するポリマーとしては、活性メチレン基を有するエチレン性不飽和モノマーから誘導される繰り返し単位とメタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、マレイン酸エステル、ジエン類から選ばれるエチレン性不飽和モノマーから誘導される繰り返し単位を有するポリマーを挙げることができ、好ましくは、下記一般式で表されるポリマーである。

【0030】

一般式[1]  $-(A)_x-(B)_y-(C)_z-$   
式中、Aは下記一般式[2]で表される活性メチレン基を有するエチレン性不飽和モノマーより誘導される繰り返し単位を示し、Bは単独重合体のガラス転移温度が35℃以下であるメタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、マレイン酸エステル、ジエン類から選ばれるエチレン性不飽和モノマーより誘導される繰り返し単位を表

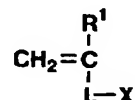
6

し、CはA、B以外のエチレン性不飽和モノマーより誘導される繰り返し単位を表す。ここでx、y、zはポリマー中の各成分の質量百分率比を表し、それぞれ $0.5 \leq x \leq 41$ 、 $0 \leq y \leq 59$ 、 $x + y + z = 100$ である。

【0031】

【化1】

一般式[2]



【0032】式中、 $R^1$ は水素原子、炭素数1～4のアルキル基またはハロゲン原子を表し、Lは単結合または二価の連結基を表す。Xは、活性メチレン基を含む一価の基を表す。

【0033】一般式[1]で表されるポリマーにおいて、Aで表される活性メチレン基を有するエチレン性不飽和モノマーを例示するがこれらに限定されるものではない。

【0034】

MN-1 2-アセトアセトキシエチルメタクリレート  
MN-2 2-アセトアセトキシエチルアクリレート  
MN-3 2-アセトアセトキシプロピルメタクリレート  
MN-4 2-アセトアセトキシプロピルアクリレート  
MN-5 2-アセトアセトアミドエチルメタクリレート  
MN-6 2-アセトアセトアミドエチルアクリレート  
MN-7 2-シアノアセトキシエチルメタクリレート  
MN-8 2-シアノアセトキシエチルアクリレート  
MN-9 N-(2-シアノアセトキシエチル)アクリルアミド  
MN-10 2-プロピオニルアセトキシエチルアクリレート  
MN-11 N-(2-プロピオニルアセトキシエチル)メタクリルアミド  
MN-12 N-4-(アセトアセトキシベンジル)フェニルアクリルアミド  
MN-13 エチルアクリロイルアセテート  
MN-14 アクリロイルメチルアセテート  
MN-15 N-メタクリロイルオキシメチルアセトアミド  
MN-16 エチルメタクリロイルアセトアセテート  
MN-17 N-アリルシアノアセトアミド  
MN-18 メチルアクリロイルアセトアセテート  
MN-19 N-(2-メタクリロイルオキシメチル)シアノアセトアミド  
MN-20 p-(2-アセトアセチル)エチルスチレ

(5)

特開2002-127586

7

8

ン

MN-21 4-アセトアセチル-1-メタクリロイル  
ビペラジン

MN-22 エチル- $\alpha$ -アセトアセトキシメタクリ  
レート

MN-23 N-ブチル-N-アクリロイルオキシエチ  
ルアセトアセトアミド

MN-24 p-(2-アセトアセトキシ)エチルスチ  
レン

一般式[1]のBで表される繰返し単位を与えるエチレン性不飽和モノマーは、その単独重合体のガラス転移温度が35℃以下となる様なモノマーであり、具体的には、アルキルアクリレート（例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、iso-ノニルアクリレート、ドデシルアクリレートなど）、アルキルメタクリレート（例えば、n-ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、iso-ノニルメタクリレート、ドデシルメタクリレートなど）、ジエン類（例えばブタジエン、イソブレン）、マレイン酸エステルなどを挙げる事ができる。

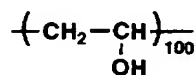
【0035】一般式[1]で表されるポリマー（微粒子）を乳化重合する際に乳化剤としての水溶性ポリマーをもちいてもよく、水溶性ポリマーとしては、天然ポリマーあるいは半合成的な水溶性ポリマーなども含み、これらの例としてアルギン酸またはその塩、デキストラン、デキストラン硫酸塩、グリコーゲン、アラビアゴム、アルブミン、寒天、でんぶん誘導体、カルボキシメチルセルロースまたはその塩、ヒドロキシセルロース、セルロース硫酸エステル等を挙げる事ができるが、これらの誘導体も使用できる。

【0036】その様な水溶性ポリマーを下記に例示する。

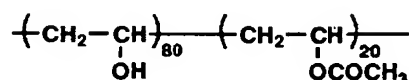
【0037】

【化2】

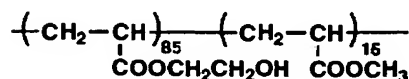
SP-1



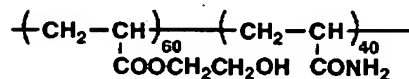
SP-2



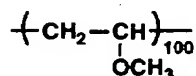
SP-3



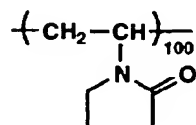
SP-4



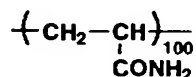
SP-5



SP-6



SP-7



40

【0038】

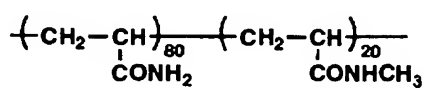
【化3】

(6)

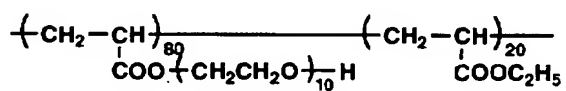
特開2002-127586

9  
SP-8

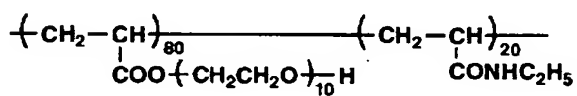
10



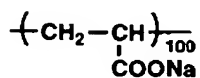
SP-9



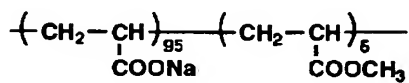
SP-10



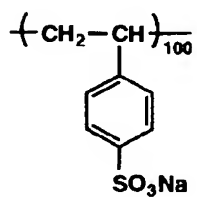
SP-11



SP-12



SP-13



[0039]  
[化4]

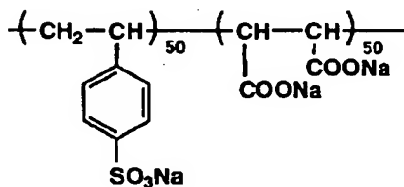
(7)

特開2002-127586

11

12

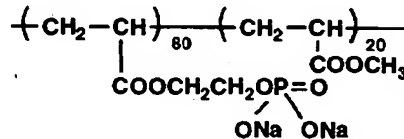
SP-14



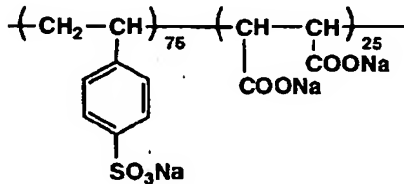
[0040]

[化5]

SP-20

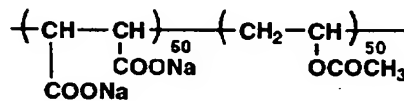


SP-15

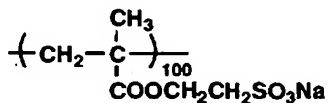


10

SP-21

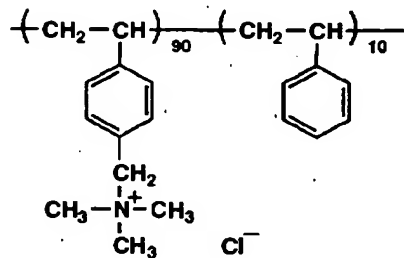


SP-16

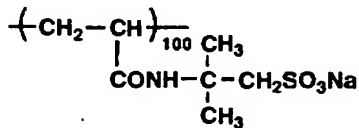


SP-22

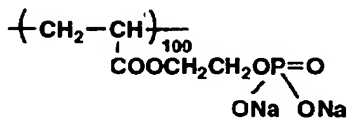
20



SP-17



SP-18

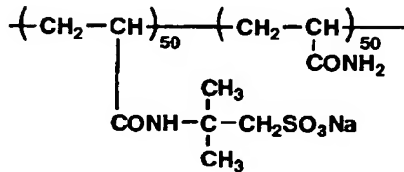


[0041]

30

[化6]

SP-19



40

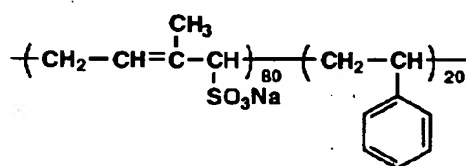
(8)

特開2002-127586

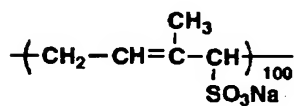
13

14

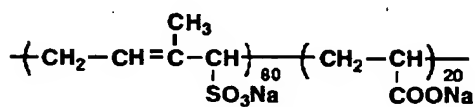
SP-23



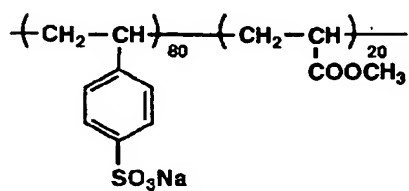
SP-24



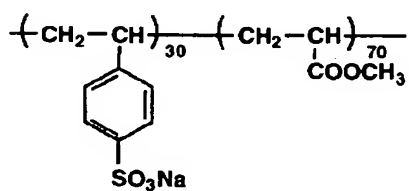
SP-25



SP-26



SP-27

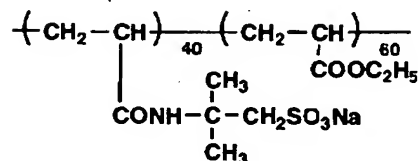


[0042]

[化7]



SP-28



SP-29

デキストラン硫酸ナトリウム

SP-30

デキストラン

SP-31

アルギン酸ナトリウム

(9)

特開2002-127586

16

\*【0043】乳化重合においては、その目的に応じて、重合開始剤、濃度、重合温度、反応時間などを幅広く、かつ、容易に変更できることはいうまでもない。また、乳化重合反応は、モノマー、界面活性剤、水溶性ポリマー、媒体を予め容器に全量入れておき、開始剤を投入して行ってもよいし、必要に応じて各成分の一部あるいは全量を滴下しながら重合を行ってもよい。

【0044】一般式〔1〕で表されるポリマーにおける、Aで表される活性メチレン基を有するモノマーやポリマーラテックスの種類やその合成法については米国特許第3,459,790号、同3,619,195号、同3,929,482号、同3,700,456号、西独特許2,442,165号、欧州特許13,147号、特開昭50-73625号、同50-146331号等の記載も参考に行うことができる。

【0045】本発明のインク記録材料の画像形成層の空隙の形成に好ましく用いられる非膨潤性高分子微粒子として好ましい活性メチレン基を有するポリマーラテックスについて共重合体における各成分の組成比で以下に例示するが、これらに限定されるものではない。

【0046】

\*【化8】

ラテックス種	一般式1のAで表される化合物		一般式1のBで表される化合物		一般式1のCで表される化合物		乳化重合時に使用する化合物
	化合物種	質量比	化合物種	質量比	化合物種	質量比	
Lx-1	MN-1	0.1	BA	0.45	St	0.45	SP-22,S-2
Lx-2	MN-1	0.2	BA	0.3	St	0.5	
Lx-3	MN-1	0.3	BA	0.2	CHMA	0.5	
Lx-4	MN-1	0.4	BA	0.1	GMA	0.5	
Lx-5	MN-1	0.2	BA	0.05	St/GMA	0.35/0.4	
Lx-6	MN-1	0.25	BA	0.1	St/GMA	0.3/0.35	
Lx-7	MN-1	0.25	AIN	0.25	St/GMA	0.25/0.25	
Lx-8	MN-1	0.25	EA	0.25	St/GMA	0.25/0.25	
Lx-9	MN-2	0.25	VAc	0.45	EMA	0.3	
Lx-10	MN-1	0.2	BA	0.05	St/GMA	0.35/0.4	SP-28,S-2
Lx-11	MN-1	0.2	BA	0.05	St/GMA	0.35/0.4	SP-1,S-2
Lx-12	MN-1	0.2	BA	0.05	St/GMA	0.35/0.4	SP-6,S-2
Lx-13	MN-1	0.2	BA	0.05	St/GMA	0.35/0.4	SP-8
Lx-14	MN-1	0.2	BA	0.05	St/GMA	0.35/0.4	SP-25,S-2
Lx-15	MN-1	0.2	BA	0.5	St/GMA	0.15/0.15	SP-22,S-2

【0047】ここで、S-2はドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、BAはブチルアクリレート、Stはスチレン、EAはエチルアクリレート、EMAはエチルメタクリレート、VAcは酢酸ビニル、AINはisooctylアクリレート、CHMAはシクロヘキシルメタクリレートを表す。

【0048】本発明のインク記録材料の画像形成層の空

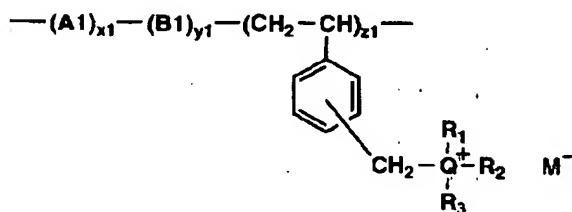
隙の形成に好ましく用いられる非膨潤性高分子微粒子として好ましいカチオン性基を有するポリマーとしては、4級アミン基を有する樹脂が好ましく、下記一般式〔3〕又は〔4〕で表される樹脂を用いることが好ましい。


【0049】

【化9】

特開2002-127586

18


$$\text{---(A1)}_{x1}\text{---(B1)}_{y1}\text{---(CH}_2\text{---CH)}_{z1}\text{---}$$



20

30

40

50

【0052】B1の例としては、アクリル酸エステル類（例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、i s o-ノニルアクリレート、ドデシルアクリレート、t-ブチルアクリレート、フェニルアクリレート、2-ナフチルアクリレート等）、メタクリル酸エステル類（例えば、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、i s o-ノニルメタクリレート、ドデシルメタクリレートメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、クレジルメタクリレート、4-クロロベンジルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート等）、ビニルエステル類（例えば、安息香酸ビニル、ビバロイルオキシエチレン等）、アクリルアミド類（例えば、アクリルアミド、メチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、プロピルアクリルアミド、ブチルアクリルアミド、t e r t-ブチルアクリルアミド、シクロヘキシルアクリルアミド、ベンジルアクリルアミド、ヒドロキシメチルアクリルアミド、メトキシエチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、フェニルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、 $\beta$ -シアノエチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなど）、メタクリルアミド類（例えば、メタクリルアミド、メチルメタクリルアミド、エチルメタクリルアミド、プロピルメタクリルアミド、ブチルメタクリルアミド、t e r t-ブチルメタクリルアミド、シクロヘキシルメタクリルアミド、ベンジルメタクリルアミド、ヒド

(11)

特開2002-127586

19

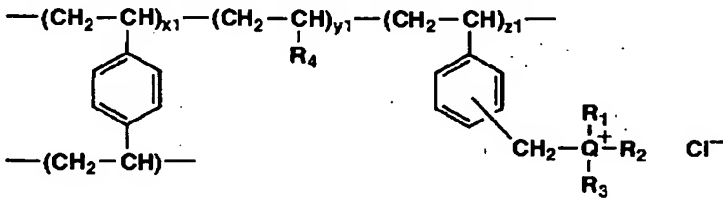
20

ロキシメチルメタクリルアミド、メトキシエチルメタクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、フェニルメタクリルアミド、ジメチルメタクリルアミド、ジエチルメタクリルアミド、β-シアノエチルメタクリルアミドなど)、スチレン類(例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロロスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ビニル安息香酸メチルエステルなど)、ジビニルベンゼン、アクリルニトリル、メタアクリロニトリル、N-ビ\*

\*ニルピロリドン、N-ビニルオキサゾリドン、塩化ビニリデン、フェニルビニルケトン等、を挙げることができる。これらのモノマーは単独で用いても、2種以上用いてもよい。

【0053】本発明のインク記録材料の画像形成層の空隙の形成に好ましく用いられる非膨潤性高分子微粒子として好ましいカチオン性基を有するポリマーラテックスについて以下に例示するが、これらに限定されるものではない。

【0054】  
【化10】



No.	x1	y1	z1	R <sub>4</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
CP1	1.0	49.5	49.5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
CP2	1.0	59.4	39.6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
CP3	1.0	69.3	29.7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
CP4	1.0	79.3	19.7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
CP5	5.0	47.5	47.5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
CP6	0.5	49.75	49.75	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
CP7	0.25	49.9	49.9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
CP8	1.0	39.6	59.4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
CP9	1.0	19.8	72.2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
CP10	1.0	49.5	49.5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
CP11	0.5	49.75	49.75	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
CP12	2.0	19.6	78.4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
CP13	2.0	19.6	78.4	COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
CP14	0.0	50.0	50.0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

【0055】これらのポリマー微粒子は前述の方法で同様に合成でき、ラテックス重合で作製する以外に、樹脂を水中に分散したり、水中で自己乳化したり、懸濁重合法により得ることができる。また、これらの樹脂の分散物は、単独で用いても複数の種類を用いてもよい。

【0056】本発明のインク記録材料の画像形成層の空隙の形成に好ましく用いられる膨潤性高分子としては、有機高分子、もしくは無機高分子を挙げることができる。

50 【0057】有機高分子としては、好ましくは架橋した

(12)

21

ゼラチンが用いられるが、それ以外の架橋した親水性高分子も用いることができる。たとえば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル等のごときセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、セルロース硫酸エステル、デキストリン、デキストラン、デキストラン硫酸塩などの糖誘導体、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは、共重合体の如き多種の合成親水性高分子の架橋体を用いることができる。ゼラチンとしては、石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンを併用してもよく、さらにゼラチンの加水分解物、ゼラチンの酵素分解物をもちいることもできる。これらの親水性ポリマーは、単独で用いても複数の種類を用いてもよい。膨潤性は、吸水することによって見かけの体積が増加すれば特に限定されないが、見かけの体積増加率が好ましくは1.2倍以上、より好ましくは1.4倍以上であることである。

【0058】架橋は架橋剤を用いても、高分子の自己架橋で形成してもよい。有機高分子に用いる架橋剤は、膨潤性をもたせることができれば特に限定されないが、例えば、ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド、サクシナルデヒド等のアルデヒド類、ムクロール酸、ムコブrom酸などのムコハロゲン酸類、ジメチロール尿素等のN-メチロール類、ジクロロ-s-トリアジン類、ビニルスルホン基やアクリルアミド基等を有する活性エチレン類、エチレンイミン類、エポキシ類、カルボジイミド類をあげることができる。架橋したゼラチンを得るには、ジクロロ-s-トリアジン類、ビニルスルホン型活性エチレン類、カルボジイミド類が好ましく用いられる。

【0059】無機高分子としては、架橋した水ガラスを挙げることができる。水ガラスとしては、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 及び/または $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ で表されるが、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 及び/または $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ のモル比が好ましくは1~5の範囲内にある水ガラスである。これらに用いられる架橋剤（硬化剤）としては、すでに公知のアルカリ水ガラス硬化剤やその反応機能を有している水溶性の化学物質であれば特に限定されないが、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、ホウ酸、リン酸などで代表される無機塩類、水溶性重硫酸塩類、水溶性重炭酸塩類、水溶性酸性硫酸塩、水溶性酸性リン酸塩等で代表される無機酸塩類、水溶性有機酸類、アルカリ中で除放性の酸を放出する水溶性有機硬化剤等が挙げられる。

【0060】膨潤性高分子に対する非膨潤性高分子微粒子の質量比は、通常1/1以上であるが、好ましくは、4/1~20/1である。

【0061】本発明の支持体としては特に限定されない

特開2002-127586

22

が、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、トリアセチルセルロースなどのプラスチックフィルム、ポリエチレンコート紙、塗工紙などの紙類、ガラス等をあげることができる。医療診断用インクジェット画像記録材料に本発明の画像記録方法を用いる場合は、これらの支持体は透明性を有してはならない。また必要に応じて、医用画像一般に用いられる青色染料を含有していても構わない。これらの支持体は画像形成層の接着性のためにその表面に下引層を設けたり、コロナ放電やグロー放電、紫外線照射等を施してもよい。親水性バインダーがゼラチンの時はハロゲン化銀写真感材で公知の下引を用いることができる。

【0062】本発明の画像形成層は任意の方法で形成することができるが、水性媒の塗布液をコーティング後乾燥して得ることができる。コーティング方法としては、ブレードコーター塗布法、リバースローラー塗布法、エアードクター塗布法、ナイフコーター塗布法、スクイズコーター塗布法、バーコーター塗布法、カーテン塗布法、押し出し塗布法、スライドホッパー塗布法等を用いることができる。乾燥条件は特に限定されないが、好ましくは塗膜面の温度が樹脂のガラス転移温度+20℃以下が好ましい。また、塗布直後に塗膜面を冷却後乾燥してもよい。乾燥後の層の厚さは、5~100μmが好ましく、単層あるいは多層コーティングで形成してもよい。多層の場合は、全く同じ組成物からなる塗布液を重ね塗布して形成しても組成が異なる塗布液を重ね塗布して形成してもよい。多層の形成では、一層塗布乾燥後さらに塗布乾燥する逐次塗布でもよいし、同時塗布してもよい。

【0063】本発明の画像形成層にはマット剤を用いることができる。マット剤が塗膜表面から出て表面に凹凸を作ることができるのであればマット剤の粒径は特に限定されない。また、マット剤は塗膜表面から出て表面に凹凸を作ることによって、本発明に好ましく用いられる非膨潤性高分子微粒子と区別される。その他、ハロゲン化銀写真感光材料で一般に知られている界面活性剤、フッ素系界面活性剤、シリコーンやワックス等のスベリ剤を使用することができる。

【0064】次に、本発明の水性インク組成物について述べる。本発明の水性インク組成物における水性媒は、水を主成分とする液体であるが、必要があれば水溶性の有機溶媒を含んでいてもよい。水溶性有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール及び3-メチル-2-ブタノール等の一価アルコール化合物、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、

(13)

23

プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリトリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリテトラエチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、グリセリン及び1, 2, 6-ヘキサントリオール等の多価アルコール化合物等が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤は1種類を使用しても良く、2種類以上の水溶性有機溶剤を併用してもよい。これらの水溶性有機溶剤の添加量は、水性インク組成物の0.1~20.0質量%であることが好ましい。

【0065】本発明の水性インク組成物のポリマー微粒子10としては、粒径が0.05~数 $\mu\text{m}$ のポリマー粒子であることが好ましく、水性媒に樹脂が分散している微粒子を挙げることができる。樹脂としては、アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、ゴム類、ポリ酢酸ビニル類、ポリビニルアルコール変性物、セルロースエステル類、ポリウレタン類、ポリ塩化ビニル類、ポリ塩化ビニリデン類等をあげることができる。水性媒に樹脂を分散させる方法としては、予め樹脂を重合しこれを水性媒に分散する方法とモノマーを水性媒中で乳化重合法、懸濁重合法20で作製する方法があるが、好ましくは後者の乳化重合法、懸濁重合法で作製する方法である。ポリマー微粒子を形成する際に用いる水性媒の成分は、最終的にインクに調合する時の成分と同じであっても異なってもよい。

【0066】本発明の水性インク組成物のポリマー微粒子として好ましく用いられる活性メチレン基を有するポリマーとしては、活性メチレン基を有するエチレン性不飽和モノマーから誘導される繰返し単位とメタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、マレイン酸エステ

特開2002-127586

24

ル、ジエン類から選ばれるエチレン性不飽和モノマーから誘導される繰返し単位を有するポリマーを挙げることができ、好ましくは、前記一般式〔1〕で表されるポリマーと同義である。

【0067】本発明の水性インク組成物のポリマー微粒子として好ましく用いられる活性メチレン基を有するポリマー（ポリマー微粒子）は、活性メチレン基を有するモノマー組成を5~40質量%含有することが好ましく、15~30質量%含有することがより好ましい。5質量%未満では活性メチレン基の含有量が少く、インク組成物を打ち出した時、画像形成層でのインク組成物の耐水性が不十分となることがあり、また40質量%を越えるとポリマー（ポリマー微粒子）のT<sub>g</sub>（ガラス転移温度）が低くなり、インク組成物を打ち出した時、画像形成層がベタつく、乾きが悪い等の問題が発生し、仕上がりが悪くなることがある。

【0068】本発明の水性インク組成物のポリマー微粒子の重合製造の際に好ましく用いられる反応性乳化剤としては、アニオン系及びノニオン系のいずれの反応性乳化剤でも特に限定されず、例えば、（メタ）アリル基、（メタ）アクリル基、スチリル基などのラジカル重合性不飽和基を有する反応性乳化剤が挙げられ、単独で又は2種類以上組み合わせるポリマー微粒子を重合製造する際に使用できる。

【0069】上記アニオン系反応性乳化剤としては、例えば、下記一般式〔5〕~〔8〕で表される反応性乳化剤を挙げることができる。

【0070】

【化11】

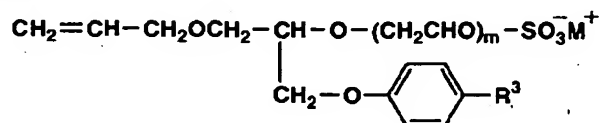
(14)

特開2002-127586

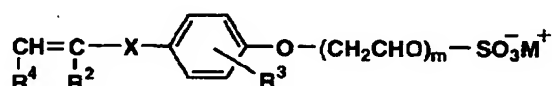
25

26

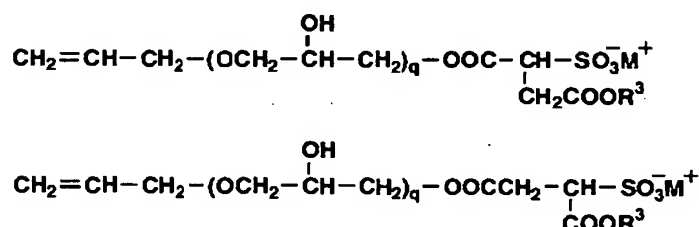
一般式 [5]



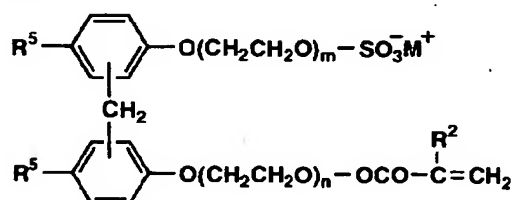
一般式 [6]



一般式 [7]



一般式 [8]



【0071】式中、R<sup>1</sup>は水素又はメチル基を表し、R<sup>2</sup>は炭素数6～18のアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表し、R<sup>3</sup>は水素又はメチル基を表し、R<sup>4</sup>は炭素数6～18のアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表し、Xは単結合またはメチレン基を表し、Mはアルカリ金属を表し、mは1～50の整数、nは1～50の整数、qは0又は1を表す。

【0072】上記一般式 [5] で表されるアニオン性反応性乳化剤の具体例としては、例えば、「アデカリアソープ SE-10N」、「アデカリアソープ SE-20N」、「アデカリアソープ SE-30N」〔以上、旭電化工業（株）製〕を；上記一般式 [6] で表されるアニオン性反応性乳化剤の具体例としては、例えば、「アクアロン HS-05」、「アクアロン HS-10」、「アクアロン HS-20」、「アクアロン HS-30」〔以上、第一工業製薬（株）製〕を；上記一般式 [7] のアニオン系反応性乳化剤の具体例としては、例えば「ラテムル S-120」、「ラテムル S-120A」、「ラテムル S-180」、「ラテムル

S-180A」〔以上、花王（株）製〕、「エレミノール JS-21」〔三洋化成工業（株）製〕等を；上記一般式 [8] のアニオン系反応性乳化剤の具体例としては、例えば「アントックス MS-60」〔日本乳化剤（株）製〕等を；それぞれ挙げることができる。

【0073】またその他のアニオン系反応性乳化剤としては、例えば「ラテムル ASK」〔花王（株）製〕等のアルキルアルケニルコハク酸エステル塩系反応性乳化剤；例えば「エレミノール RS-30」〔三洋化成工業（株）製〕等のポリオキシアルキレン（メタ）アクリレート硫酸エステル塩系反応性乳化剤；例えば「RA-1120」、「RA-2614」〔以上、日本乳化剤（株）製〕等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル脂肪酸不飽和ジカルボン酸エステル塩系反応性乳化剤；例えば「アントックス MS-2N」〔日本乳化剤（株）製〕等の（メタ）アクリル酸スルホアルキルエステル塩系反応性乳化剤；フタル酸ジヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート硫酸エステル塩系反応性乳化剤；例えば「H-3330PL」〔第一工業製薬（株）製〕等のモノもしくはジ（グリセロール-1-アルキルフェ

40

50

(15)

特開2002-127586

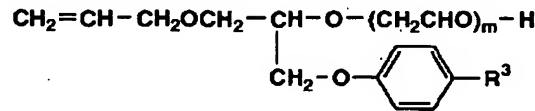
27

28

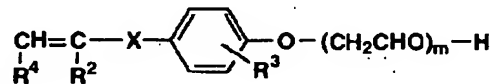
ニル-3-アリル-2-ポリオキシアルキレンエーテル)リン酸エステル塩系反応性乳化剤;などを挙げることができる。

【0074】上記ノニオン系反応性乳化剤としては、例\*

一般式【9】



一般式【10】



【0076】式中、R<sup>1</sup>は水素又はメチル基を表し、R<sup>2</sup>は炭素数6~18のアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表し、R<sup>3</sup>は水素又はメチル基を表し、Xは単結合またはメチレン基を表し、mは1~50の整数を表す。

【0077】上記一般式【9】で表されるノニオン系反応性乳化剤の具体例としては、例えば「アデカリアソープ NE-10」、「アデカリアソープ NE-20」、「アデカリアソープ NE-30」(以上、旭電 30 化工業(株)製)等を;上記一般式【10】で表されるノニオン系反応性乳化剤の具体例としては、例えば「アクアロン RN-10」、「アクアロン RN-20」、「アクアロン RN-30」、「アクアロン RN-50」(以上、第一工業製薬(株)製)等を;それぞれ挙げることができる。

【0078】またその他のノニオン系反応性乳化剤としては、例えば「RMA-564」、「RMA-568」(以上、日本乳化剤(株)製)等のポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル(メタ)アクリレート系反 40 応性乳化剤;例えば「RMA-1114」(日本乳化剤(株)製)等のポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル(メタ)アクリレート系反応性乳化剤;などを挙げることができる。

【0079】これら反応性乳化剤のうち、本発明の水性インク組成物のポリマー微粒子(水分散物)として好適な粒子径の小さいものが得やすいなどの理由から、アニオン系の反応性乳化剤を用いるのが望ましく、本発明に 50 用いられる前記単量体との共重合性に優れ、多量に使用しても未反応で残存することが少なく、得られる水性被

\*例えば、下記一般式【9】及び【10】で表される反応性乳化剤を挙げることができる。

【0075】

【化12】

覆組成物塗膜の耐腐食性等の性能を阻害することが少ないなどの理由から前記一般式【5】で表されるグリセロール-1-アリル-3-アルキルフェニル-2-ポリオキシエチレン硫酸エステル塩系アニオン系反応性乳化剤、又は、前記一般式【6】で表されるポリオキシエチレンアルキルアルケニルフェニルエーテル硫酸エステル塩系アニオン系反応性乳化剤を用いるのが特に好ましい。

【0080】これら反応性乳化剤の使用量は、本発明に用いられる単量体合計100質量部当たり、一般に0.1~30質量部用いられ、好ましくは2~25質量部、特に好ましくは3~20質量部用いられる。

【0081】本発明の水性インク組成物のポリマー微粒子の乳化重合に際しては、得られる共重合体水分散物の性能に悪影響を及ぼさない範囲において、以上述べた反応性乳化剤とともに必要に応じて、通常のアニオン系及び/又はノニオン系乳化剤を併用することができる。

【0082】上記通常ノニオン系乳化剤類として、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等のポリオキシエチレンオクアルキルエーテル類;例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類;例えば、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレート等のソルビタン高級脂肪酸エステル類;例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等のポリオキシエチレンソルビタン高級脂肪酸エステル類;例えば、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート等のポリオキシエチレン高

(16)

特開2002-127586

29

30

級脂肪酸エステル類；例えばオイレン酸モノグリセリド、ステアリン酸モノグリセリド等のグリセリン高級脂肪酸エステル類；例えば、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンーブロックコポリマー；等を挙げることができる。

【0083】また上記通常のアニオン系乳化剤としては、例えば、オレイン酸ナトリウム等の高級脂肪酸塩類；例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルアールスルホン酸塩類；例えば、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸エステル塩類；例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類；例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルアールエーテル硫酸エステル塩類；モノオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルスルホコハク酸ナトリウム等のアルキルスルホコハク酸エステル塩及びその誘導体類；等を挙げることができる。

【0084】これら通常乳化剤を前記反応性乳化剤と併用する場合には、これら通常乳化剤を適宜組み合わせ使用してもよく、その使用量は単量体100質量部当たり0～1質量部であるのが好ましい。

【0085】本発明の水溶性インク組成物のポリマー微粒子の乳化重合に際しては、得られる共重合体水分散物の性能に悪影響を及ぼさない範囲において、以上述べた反応性乳化剤及び必要に応じて用いる前記通常のアニオン系及び／又はノニオン系乳化剤とともに水溶性保護コロイドを併用することもできる。

【0086】上記の水溶性保護コロイドとしては、例えば、部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類；例えば、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース塩等のセルロース誘導体；及びグアガムなどの天然多糖類；等が挙げられ、これらは、単独でも複数種併用でも利用できる。水溶性保護コロイドの使用量は、前記単量体の合計100質量部当たり0～10質量部であるのが好ましい。

【0087】更に乳化重合に際しては、通常、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩類； $t$ -ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、 $p$ -メンタンヒドロパーオキシドなどの有機過酸化化合物類；過酸化水素；などの重合開始剤が使用される。これら重合開始剤も一種もしくは複数種併用のいずれの態様でも利用できる。これらの重合開始剤は、前記単量体の合計100質量部に対して、0.1～1質量部用いるのが好ましい。

【0088】また乳化重合に際して、所望により、重合開始剤とともに還元剤を併用することができる。このよ

うな還元剤としては、例えば、アスコルビン酸、酒石酸、クエン酸、ブドウ糖、ホルムアルデヒドスルホキシレート金属塩等の還元性有機化合物；チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム等の還元性無機化合物；等を挙げることができる。これら還元剤は、前記単量体の合計100質量部に対して、0.1～1質量部用いるのが好ましい。

【0089】更にまた、乳化重合に際しては連鎖移動剤を使用することができる。このような連鎖移動剤としては、例えば、ドデシルメルカプタン、 $t$ -ドデシルメルカプタン、ブチルメルカプタン、2-エチルヘキシルチオグリコレート、2-メルカプトエタノール、トリクロロプロモメタン等を挙げることができる。これら連鎖移動剤は、前記単量体の合計100質量部にたいして0～1質量部用いるのが好ましい。

【0090】また乳化共重合に際して、好適に採用される共重合温度は、40～100℃が好ましく、60～90℃が特に好ましい。

【0091】かくして得られた、重合体水分散物の水性媒中に分散されている重合体微粒子の粒径は、0.05 $\mu$ m～数 $\mu$ mであることが好ましく、0.06～1 $\mu$ mであることがより好ましく、0.1～0.2であることが特に好ましい。

【0092】本発明の油性染料としては、油性の染料であれば特に限定されないが、例えばモノアゾ系油溶染料、アントラキノン系油溶染料、ジスアゾ系油溶染料、フタロシアニン系油溶染料、金属錯塩型モノアゾ系油溶染料及びトリアルルメタン系油溶染料等を挙げることができる。これらの染料は1種類用いても良く、2種以上の油性染料を併用してもよい。これらの油性染料の添加量は、インク組成物の0.1～20質量%が好ましい。また必要に応じ水溶性染料を併用してもよい。

【0093】本発明の水溶性インク組成物には、その他の添加剤をそれぞれの目的に応じて添加することができる。例えば、増粘剤、流動性改良剤、界面活性剤、電導度調整剤、pH調整剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、防腐剤、殺菌剤、消泡剤、浸透剤等を挙げることができる。

【0094】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明の実施の態様はこれらに限定されるものではない。

【0095】実施例1

(インクジェット用のインク記録材料の作製) 濃度0.15に青色着色したポリエチレンテレフタレートフィルムベース(厚みが175 $\mu$ m)の片面(A面)に下記の下引第1層及び第2層を順次設け、もう一方の面(B面)にバック層を設け、140℃で2分間熱処理を行った。

【0096】



特開2002-127586

32

### 第1層

ポリマーラテックス 1	40 mg/m <sup>2</sup> (固形分)
ポリマーラテックス 2	760 mg/m <sup>2</sup> (固形分)
水溶性ポリマー 1	40 mg/m <sup>2</sup>
界面活性剤 1	6 mg/m <sup>2</sup>

## 第2層

ポリマーラテックス 3	300 mg/m <sup>2</sup> (固形分)
水溶性ポリマー 1	15 mg/m <sup>2</sup>
SP-15	600 mg/m <sup>2</sup>
架橋剤 1	100 mg/m <sup>2</sup>
界面活性剤 2	7 mg/m <sup>2</sup>
シリカ微粒子	1 mg/m <sup>2</sup>

ポリマーラテックス 1 : スチレン-グリシジルメタクリレート-nブチルアクリレート (20/40/40質量%) 共重合ポリマーラテックス

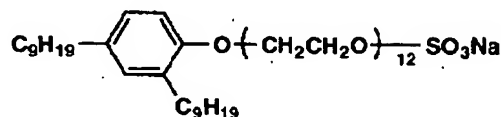
ポリマーラテックス2：スチレン-グリシジルメタクリレート-nブチルアクリレート-アセトアセトキシエチルメタクリレート（35/40/5/20質量%）共重合ポリマーラテックス

ポリマーラテックス3：スチレン-グリシジルメタクリレート-nブチルアクリレート（40/40/20質量%）共重合ポリマーラテックス

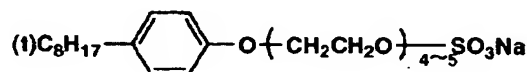
水溶性ポリマー1：イソブレンスルホン酸ナトリウム-スチレン共重合体

\* \* 【化13】

### 界面活性剤1



## 界面活性剂2



### 架橋剤1



40

B 面

ポリマーラテックス4	500mg/m <sup>2</sup>
水溶性ポリマー1	25mg/m <sup>2</sup>
親水性ポリエステル	2000mg/m <sup>2</sup>
ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径10μm)	

界面活性剂 3	120 mg/m <sup>2</sup> 5 mg/m <sup>2</sup>
---------	--

ポリマーラテックス4：スチレンーグリシジルメタクリレート-nブチルアクリレート-アセトアセトキシエチルメタクリレート（40/30/10/20質量%）共重合ポリマーラテックス

(18)

特開2002-127586

33

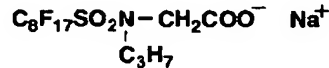
34

親水性ポリエステル：ジカルボン酸成分としてテレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、5-ナトリウムスルホイソフタルサンジメチル、1,4-シクロヘキシルジカルボン酸と、ジオール成分としてエチレングリコールとを縮重合して得たポリエステル

【0099】

【化14】

界面活性剤3



10

\*

(第1層、第2層)

非膨潤性高分子微粒子(表1に記載)

(表1に記載の量)

膨潤性高分子または水溶性高分子(表1に記載)

(表1に記載の量)

架橋剤(表1に記載)

(表1に記載の量)

(第3層)

非膨潤性高分子微粒子(表1に記載)

(表1に記載の量)

膨潤性高分子または水溶性高分子(表1に記載)

(表1に記載の量)

架橋剤(表1に記載)

(表1に記載の量)

平均粒径15 μmのポリメチルメタクリレート微粒子 200 mg/m<sup>2</sup>

界面活性剤3

8 mg/m<sup>2</sup>

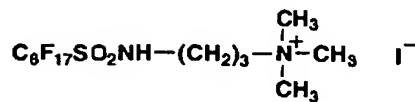
界面活性剤4

8 mg/m<sup>2</sup>

【0102】

【化15】

界面活性剤4



【0103】以上のようにしてインク記録材料1~13を作製した。

(インクジェット用インク組成物の作製)

水性インク組成物I-1(本発明)の作製

MN-1(2-アセトアセトキシエチルメタクリレート)5g、エチルヘキシルアクリレート15g、スチレン20g、アクリル酸0.8g、エチレングリコールメタクリレート1.0gの混合物にAizen Spilon Black MH special(保土ヶ谷化学工業(株)社製油溶染料)8.0g及びアゾビスジメチルバレロニトリル1.0gを溶解し、これを、イオン交換水18gに反応性活性剤としてエレミノールJS-2(三洋化成工業(株)社製)5.3gを溶解した水溶液に添加し、超音波で分散した。温度調節器、加熱装置、攪拌機、環流冷却器、窒素ガス導入管を有する容器にイオン交換水を20g入れ容器内を窒素ガスで置換し80℃に加熱し、これに、分散液を攪拌しながら3時間かけて添加し、添加終了後2時間同温度を保持しながら攪拌し、その後冷却し、水322gを加え、水性インク組成物(I-1)を作製した。

\*【0100】次いで、A面に画像形成層塗布液をスライドホッパーで塗布し、セット後乾燥して、下記の画像形成層を設けた。

【0101】

【0104】水性インク組成物I-2(比較)の作製  
エチルアクリレート20g、スチレン20g、アクリル酸0.8gエチレングリコールメタクリレート1.0gの混合物にAizen Spilon Black MH special(保土ヶ谷化学工業(株)社製油溶染料)8.0g及びアゾビスジメチルバレロニトリル1.0gを溶解し、これを、イオン交換水18gに反応性活性剤としてエレミノールJS-2(三洋化成工業(株)社製)5.3gを溶解した水溶液に添加し、超音波で分散した。温度調節器、加熱装置、攪拌機、環流冷却器、窒素ガス導入管を有する容器にイオン交換水を20g入れ容器内を窒素ガスで置換し80℃に加熱し、これに、分散液を攪拌しながら3時間かけて添加し、添加終了後2時間同温度を保持しながら攪拌し、その後冷却し、水322gを加え、水性インク組成物(I-2)を得た。

【0105】水性インク組成物I-3(比較)の作製  
温度調節器、加熱装置、攪拌機、環流冷却器、窒素ガス導入管を有する容器にイオン交換水を140g入れ容器内を窒素ガスで置換し75℃に加熱攪拌した。これにフデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液(固形分25質量%)0.3gおよびスルホン化イソブレンスチレン共重合体のスルホン化物の水溶液(固形分36質量%)5.5gを添加しさらに過硫酸アンモニウム1.2gを溶解したイオン交換水20mlを添加し、引き続き2-アセトアセトキシエチルメタクリレート5g、エチルヘキシルアクリレート20g、スチレン15g、アクリル酸0.8g、エチレングリコールメタクリレート

(19)

35

1. 0 gの混合物を1時間に渡り滴下した。滴下終了後3時間同温度を保持しながら攪拌し、その後冷却し、活性メチレン基を有するポリマー微粒子分散液を得た。Aizen Sylon Black MH special (保土ヶ谷化学工業(株)社製油溶染料) 8. 0 gを24 gのトリクレジルホスフェートに溶解し、これを前記したポリマー微粒子分散液に攪拌しながら添加し、さらに高速ミキサーで混合した。得られた分散液に水200 gを加え、水性インク組成物(I-3)を得た。

#### 評価方法

作製した試料について、以下の評価を行った。

【0106】(スクラッチ強度) 先端の径が100  $\mu$ mのサファイヤ針を用いてインク記録材料試料表面を加重を変化させながら引っ掻き、針が画像形成層を破壊する時の加重を測定した。

【0107】(ひび割れ) 作製したインク記録材料を180度折り曲げ、再度もとの平面状態に戻したところで画像形成層面のひび割れ状態を観察し、

- A: 折り曲げた部分にひびは確認できない
- B: 折り曲げた部分にわずかにひびが入っている
- C: 折り曲げた部分の全てにひびが入っている
- D: 折り曲げた部分がひび割れ、画像形成層が剥がれ落ちている

で評価した。

【0108】(インク吸収速度) インクジェットプリンター(MJ-910C エプソン社製)により、作製したインク記録材料の画像形成層面に作製した水性インク組成物を4センチメートル四方ベタ印字し、印字直後(約10秒後)に紙を接触し、インクの媒体(画像形成層)への吸収速度および転写状況を調べ、

- A: インクの吸収速度が早く、インクが転写されなかった

特開2002-127586

36

- B: インクの吸収は早い、インクがわずかに転写された

- C: インクの吸収が遅く、インクが転写された

- D: インクが流れた

で評価した。

【0109】(画像の滲み) インクジェットプリンター(前出)により、作製したインク記録材料の画像形成層面に作製した水性インク組成物を4センチメートル四方ベタ印字した。印字した試料を23℃、相対湿度80%の環境下で72時間保存した後、印字部分からのインクの滲みによるはみ出し個数をシャーカステンにて観察し、

- A: なし

- B: 5個未満

- C: 5~20個

- D: 20個より多い

で評価した。

- 20 【0110】(重ね合わせによるインクの転写) インクジェットプリンター(前出)により、作製したインク記録材料の画像形成層面に作製した水性インク組成物を10センチメートル四方にベタ印字した。印字した試料を23℃、相対湿度80%の環境下で4時間調湿した後、同様に調湿したPPC用紙を印字面に重ね、上から2.45×10<sup>3</sup> Paの圧力になるよう重りを置いて24時間後の紙へのインク転写度合いを観察し、

- A: 転写なし

- B: やや転写がみられる(点状に転写)

- C: 転写が確認できる(印字部分の半分以上が転写)

で評価した。

- 30 【0111】以上の経過および結果を表1、2に示す。

【0112】

【表1】

(20)

特開2002-127586

37

38

実験 No.	インク記録材料									インク組成物 No.
	No.	画像形成層								
		非膨潤性高分子		※1		架橋剤		※2	膜厚 変化率 (%)	
		種類	添加量 g/m <sup>2</sup>	種類	添加量 g/m <sup>2</sup>	種類	添加量 g/m <sup>2</sup>			
101(本発明)	1	Lx-5	38	GEL	2	架橋剤1	0.095	2.7	4	I-1
102(本発明)	2	Lx-15	36	GEL	4	架橋剤1	0.09	3.2	5	I-1
103(本発明)	3	CP1	35	GEL	5	架橋剤1	0.02	3.3	5	I-1
104(本発明)	4	Lx-5	36	GEL	4	架橋剤2	0.004	2.8	5	I-1
105(本発明)	5	Lx-5	36	GEL	4	架橋剤3	0.006	3.2	5	I-1
106(本発明)	6	(注1)	36	GEL	4	架橋剤1	0.15	3.5	8	I-1
107(本発明)	7	(注1)	32	GEL	8	架橋剤1	0.02	3.8	16	I-1
108(本発明)	8	Lx-5	32	GEL	8	架橋剤1	0.02	3.8	12	I-1
109(比較)	9	—	—	GEL	4	—	—	3.9	25	I-1
110(比較)	10	Lx-5	32	—	—	—	—	3.9	25	I-1
111(比較)	11	(注1)	36	PVA	4	—	—	1	2	I-1
112(比較)	12	Lx-5	36	GEL	4	架橋剤1	0.02	3.3	5	I-2
113(比較)	13	Lx-5	36	GEL	4	架橋剤1	0.02	3.3	5	I-3

※1：膨潤性高分子又は水溶性高分子

※2：吸水容量／乾燥空隙容量

【0113】GEL：ゼラチン

\*【0115】

PVA：ポリビニルアルコール（PVA217、クラレ 20 【表2】

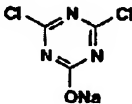
社製）

（注1）：前記ポリマーラテックス4を使用

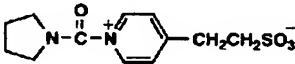
【0114】

【化16】

架橋剤2



架橋剤3



\*

実験 No.	評価結果				
	スクラッチ強度 (g)	ひび割れ	インク吸収速度 (吸収性)	重ね合わせによるインクの転写	インクのしみ (耐湿性)
101(本発明)	200 以上	A	A	A	A
102(本発明)	200 以上	A	A	A	A
103(本発明)	160	A	A	B	A
104(本発明)	200 以上	A	A	A	A
105(本発明)	200 以上	A	A	A	A
106(本発明)	160	A	A	A	A
107(本発明)	120	A	A	B	A
108(本発明)	200 以上	A	A	A	A
109(比較)	30	D	D	D	D
110(比較)	30	D	D	D	C
111(比較)	80	B	B	D	B
112(比較)	180	A	A	C	C
113(比較)	180	A	A	C	D

【0116】表1、2から明らかなように、本発明のインク記録材料（画像形成層）とインク組成物を用いるこ

(21)

特開2002-127586

39

40

とにより、画像形成層のスクラッチ強度（ひっかき耐性）が大きく、かつ、ひび割れも少なく、インク吸収特性に優れ、画像の滲みが少なく、特に重ね合わせによるインクの転写が抑制されていることがわかる。

【0117】

【発明の効果】本発明により、インク記録材料の画像形成層が水性インク吸収速度に優れ、ひび割れや傷がつきにくく、かつ形成された画像が湿気で滲みにくく、特に重ね合わせてもインクが転写しにくいインクジェット画像記録方法を提供できる。